

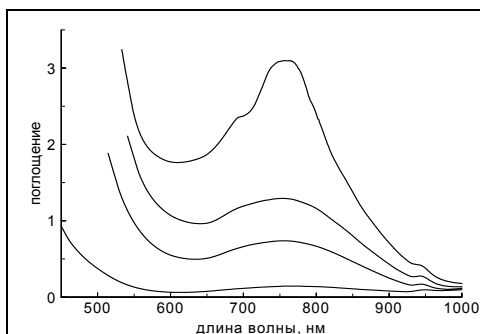
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ MoO_2 с HCl В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Волкович В.А., Данилов Д.А., Тропин О.А., Царевский Д.В.

Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

Вопросы поведения и ионно-координационного состояния молибдена в хлоридных расплавах привлекают интерес как с точки зрения организации процессов электролитического осаждения молибдена, так и для оптимизации процессов пирохимической переработки облучённого ядерного топлива. В литературе имеются достоверные сведения о существовании в расплавах комплексных хлоридных ионов Mo(III) и Mo(V) . Представляло интерес исследовать вопрос о возможности существования ионов Mo(IV) . Поскольку хлор окисляет Mo до MoCl_3 и MoCl_5 , а диоксид молибдена – до летучего MoOCl_2 , то в настоящей работе была спектроскопически исследована реакция между MoO_2 и HCl в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl-KCl и NaCl-CsCl , и эквимольной смеси NaCl-KCl при температурах от 450 до 750 °С.

Взаимодействие MoO_2 с HCl в расплаве LiCl-KCl приводит к образованию хлоридов Mo(III) , IV и V и оксихлорида MoOCl_2 , испаряющегося из расплава. С ростом температуры (от 450 до 650 °С) доля молибдена,



ЭСП расплава NaCl-CsCl в процессе хлорирования MoO_2 хлороводородом при 550 °С.

остающегося в расплаве сокращается с 34 до 10%. Аналогичная реакция, проведённая в расплаве NaCl-KCl при 750 °С, приводит к практически количественному переводу MoO_2 в MoOCl_2 .

Проведение реакции в расплаве NaCl-CsCl при 550 и 650 °С позволило получить расплавы, содержащие, согласно оксидиметрическому анализу, только ионы Mo(IV) . При этом более 60% молиб-

дена, изначально присутствовавшего в виде диоксида, оставались в расплаве, остальной молибден образовывал летучий MoOCl_2 .

Пример электронных спектров поглощения, зарегистрированных в ходе реакции, представлен на рисунке. Полученные спектральные кривые качественно идентичны спектрам хлоридных расплавов, содержащих ионы WCl_6^{2-} . Таким образом можно сделать вывод, что при взаимо-

действии MoO_2 с HCl в расплаве NaCl-CsCl возможно получить электролиты, содержащие чисто хлоридные комплексы молибдена(IV).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ Ti и Zn

ПРИ ОБРАТИМОМ ВНЕДРЕНИИ В НИХ ИОНОВ ЛИТИЯ

*Филатова И.А., Сычева В.О., Иванищев А.В., Панин Р.В.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

*Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

Удельные характеристики литий-ионного аккумулятора во многом определяются возможностями электродов, поэтому наряду с применением уже известных литиевых интеркаляционных соединений на основе углерода и оксидов переходных металлов продолжается поиск новых перспективных материалов для положительного и отрицательного электродов. Среди них заслуживают внимания упорядоченные шпинели $\text{Li}_{2-x}\text{Zn}_{1+x}\text{Ti}_3\text{O}_8$ ($0 < x \leq 1$), что обусловлено значительным количеством имеющихся в них кристаллографических позиций, которые могут быть заняты литием при внедрении. Структура этих соединений отличается от обычной шпинели разделением октаэдрических позиций на два типа в соотношении 3:1. В октаэдрах первого типа находятся атомы титана, второго – лития. Тетраэдрические позиции таких соединений совместно заселены литием и цинком. Среди исследованных нами производных шпинели

$\text{Li}_{2-x}\text{Zn}_{1+x}\text{Ti}_3\text{O}_8$ обнадеживающие электрохимические характеристики обнаружило соединение $\text{LiZn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, в котором все тетраэдрические позиции заняты цинком. Его первые зарядно-разрядные циклы показаны на рис. 1. Катодные кривые характеризуются на-

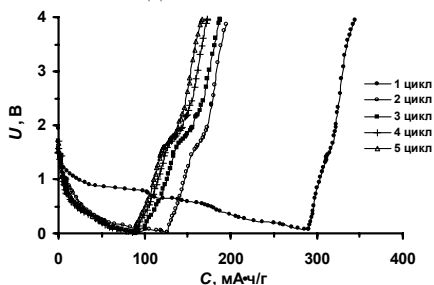


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые для $\text{LiZn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ -электрода ($i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$).

личием плато в области потенциалов около 1.8 В (vs Li/Li^+). Одновременно имеет место большой гистерезис анодных и катодных кривых. Удельная циклируемая емкость пока заметно ниже, чем у широко используемых литий-аккумулирующих материалов, таких как LiCoO_2 и LiNiO_2 , однако предполагается, что при оптимизации электролита и условий циклирования характеристики будут выше. В дальнейшем планируется расширить круг поиска новых литий-аккумулирующих материалов. Одновременно